

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-132284

(43) 公開日 平成6年(1994)5月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/318	Z	7352-4M		
21/31	B			

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-284351

(22) 出願日 平成4年(1992)10月22日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 三 友 亨

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 佐 藤 伸 良

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

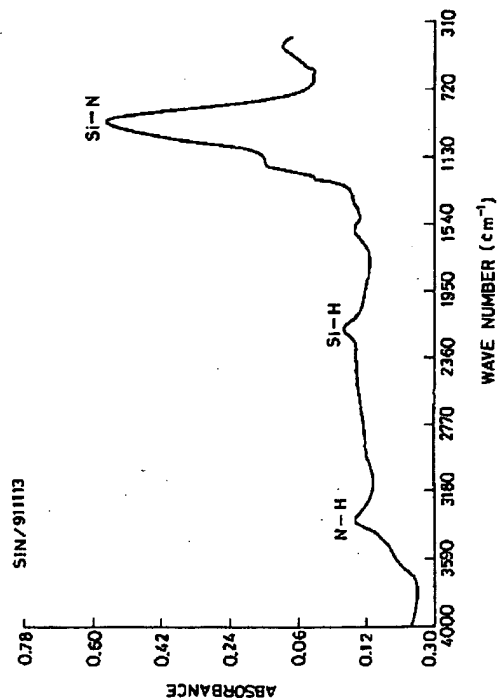
(54) 【発明の名称】 半導体装置の保護膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 硬度、応力、水素含有量など全てにおいて満足できる信頼性の大きな半導体装置の保護膜形成方法を提供する。

【構成】 一般式  $(R_1 R_2 N)_n SiH_4$ 、

(ただし、上記において、 $R_1$ 、 $R_2$  基が  $H-$ 、 $CH_3-$ 、 $C_2H_5-$ 、 $C_3H_7-$ 、 $C_4H_9-$  のいずれかであり、そのうち少なくとも一つが  $H-$  でない。 $n$  は 1~4 の整数である) で表される有機シラン化合物を原料ガスとして化学気相成長法により窒化珪素膜を形成することを特徴とする半導体装置の保護膜形成方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式  $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$ 

(ただし、上式において、 $R_1$ 、 $R_2$  がH-、 $CH_3$ -、 $C_2H_5$ -、 $C_3H_7$ -、 $C_4H_9$ -のいずれかであり、そのうち少なくとも一つがH-でない。 $n$ は1～4の整数である)で表される有機シラン化合物を原料ガスとして化学気相成長法により窒化珪素膜を形成することを特徴とする半導体装置の保護膜形成方法。

【請求項2】有機シラン化合物を2種類以上組み合わせ用いる請求項1に記載の半導体装置の保護膜形成方法。

【請求項3】有機シラン化合物が、

トリシジメチルアミノシラン  $((CH_3)_3N)_n SiH_4$ 、

ビスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N)_n SiH_3$ 、

ジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N) SiH_3$ 、

トリシジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_3N)_n SiH_4$ 、

ビスジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N)_n SiH_3$ 、

ジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N) SiH_3$ 、

トリシジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_3N)_n SiH_4$ 、

ビスジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N)_n SiH_3$ 、

ジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N) SiH_3$ 、

トリシジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_3N)_n SiH_4$ 、

ビスジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N)_n SiH_3$ 、

ジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N) SiH_3$ 、

である請求項1または2に記載の半導体装置の保護膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の薄膜作成方法に関するものであり、特に高信頼性を有する半導体を保護するパッシベーション膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の保護膜はデバイスの活性領域への外部から来る水分やナトリウムなどのアルカリ金属等の異物の侵入を遮断するとともに、その硬い膜によりデバイスを損傷から保護することなどの働きにより、デバイスの信頼性を向上させる手法として用いられている。半導体装置にとって信頼性は最も重要なファクターであり、その製造ラインの評価を決定するものと言える。

2

【0003】この保護膜の形成技術はその目的(保護対象、形成温度等)に応じて、種々の膜が開発、実用化されてきたが、その中でも、不純物侵入阻止効果(アルカリイオン、水分)、機械的強度、ステップカバレッジの点から窒化珪素膜(SiN膜)が最も有効であると考えられ、現在広範囲に使用されている。

【0004】このSiN膜の合成法として、シランガスとアンモニア(もしくは窒素)を原料ガスとし、比較的低温で合成できるプラズマCVD(RECVD)法が一般的に用いられる。プラズマCVD法他には、熱CVD法による合成法もある。この方法によるとプラズマCVD法で合成した膜と比較して密度、水素含有量は向上するが、膜応力は増大してしまう。さらに、この方法は成膜時に700～1000℃という高温加熱を必要とするため、保護膜として成膜する場合プロセス的に不可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したごとく、プラズマ合成SiN膜(正確にはSiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub>膜)は優れた物性を持つが、いくつかの問題点が指摘されている。例えば、膜応力が大きい点であり、膜応力がAl配線にかかるボイドの発生等の配線の劣化が起こり、ついには断線に至ってしまう可能性がある。また、水素含有量が多い点も挙げられ、膜中の含有水素がデバイスのSiO<sub>2</sub>/Si面に侵入し、MOS特性劣化の原因となると考えられている。さらに、プラズマからの電子やイオンの照射によるデバイスの損傷も考慮する必要がある。今後、デバイスがより微細化、高密度化するとこれらの問題が顕著になり、Al配線やデバイスの信頼性が劣化する可能性がある。

【0006】このような要請、特に応力緩和と水素含有量の減少を目的として、現在までに種々の膜構造、成膜方法が提案されている。例えば、特開平2-96336号に開示されている膜構造としてフッ素を導入した膜、特開平2-15630号に開示されている印加放電周波数を2種類用いる方法などである。しかし、このような方法で合成された膜も硬度、応力、水素含有量をすべてにおいて満足する結果は得られていない。

【0007】したがって、本発明は、硬度、応力、水素含有量など全てにおいて満足できる信頼性の大きな半導体装置の保護膜形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意努力検討した結果、上記プラズマSiN膜の問題点は、プラズマ内で生成する活性種に選択性がないことから生じることが原因であることを見いだした。すなわち、プラズマ放電空間内で原料ガスは電子衝突で分解し反応が進むが、この時の電子エネルギーはある分布を持つため、反応が複雑になり、成膜に関与する反応活性種が種々存在するようになる。そのため成膜パラメータをどのように

3

変えても、膜の物性は最適化されずに、例えば、水素含有量と応力との間でトレードオフ現象が生じる。従って、成膜に関与する活性種をある程度決定、制御することにより、本問題を解決できることが判った。反応を制御する方法としてプラズマのかわりに熱分解反応を用いる方法が考えられる。従来の熱CVD法の原料ガスはシランと窒素やアンモニアを用いているため、前述したごとく成膜には800℃程度にまで上げなければならなかった。このため、本研究者らは低温化できるガスについて、研究を深めた結果、今回新しい有機系の反応ガスを発見するに至った。なお、窒化膜に有機系ガスを用いるという特許は例えば特開昭61-234533号や特開昭62-253771号に開示されているもののようにいくつか提案されているが、これらのものは有効なガス種を特定しておらず、甚だ不完全なものであり、低温で成膜可能であり、しかも膜質を制御できる原料ガスは本発明にて表示されたガスだけである。

【0009】すなわち、本発明は、

一般式  $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$

(ただし、上式において、 $R_1$ 、 $R_2$  がH-、 $CH_3$ -、 $C_2H_5$ -、 $C_3H_7$ -、 $C_4H_9$ -のいずれかであり、そのうち少なくとも一つがH-でない。 $n$ は1~4の整数である) で表される有機シラン化合物を原料ガスとして化学気相成長法により窒化珪素膜を形成することを特徴とする半導体装置の保護膜形成方法を提供する。

【0010】有機シラン化合物は2種類以上組み合わせ用いるのが好ましい。

【0011】有機シラン化合物としては、トリスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N)_n SiH_{4-n}$ を用いるのが好ましい。

【0012】

【発明の作用】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明の方法により半導体装置に保護膜を形成する際には、有機シラン化合物を原料ガスとして化学気相成長法により半導体装置上に窒化珪素膜を形成する。

【0013】本発明においては、有機シラン化合物としては、一般式

4

$(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$

(ただし、上式において、 $R_1$ 、 $R_2$  がH-、 $CH_3$ -、 $C_2H_5$ -、 $C_3H_7$ -、 $C_4H_9$ -のいずれかであり、そのうち少なくとも一つがH-でない。 $n$ は1~4の整数である) で表される有機化合物を少なくとも1種用いる。

【0014】上記有機シラン化合物としては、有機シラン化合物が、トリスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジメチルアミノシラン  $((CH_3)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジエチルアミノシラン  $((C_2H_5)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジプロピルアミノシラン  $((C_3H_7)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、トリスジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_3N)_n SiH_{4-n}$ 、ビスジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N)_n SiH_{4-n}$ 、ジイソブチルアミノシラン  $((C_4H_9)_2N)_n SiH_{4-n}$ を用いるのが好ましい。

【0015】本発明の方法を実施する際には、図1に模式的に示す装置を用いるのが好適である。同図において、1は原料ガス、2は基板、3はヒータ、4はオイルバス、5は成膜室、6はノズル、7は排気ポンプ、8はストップバルブ、9はガスラインである。

【0016】本発明の保護膜形成法によれば、本原料ガスを用い、反応を制御(温度、添加ガス等)することで、適当な反応活性種を選択でき、それにより膜中のSi-H、N-H結合密度を自在に変化させられることができ、膜中水素含有量を制御できる。また応力に関しても膜中のSi/N比等を調整することにより、適当な真性応力値に設定できる。またこの2つの効果を同時に達成できる。またプラズマを用いていないため電子やイオン等による照射損傷はない。さらに、ステップカバレッジの点でも有機材料の流動性から従来のプラズマSiN膜よりは改善される。デバイスへ与える効果としては、応力が配線に与えるストレスマイグレーション等の影響を低減でき、寿命が向上する。また、プラズマCVD膜の特徴である膜中の未反応結合手(ダングリングボンド-水素移動の原因と考えられる)が少ない膜が得られるためMOSデバイスへの影響が低減できる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) 本実施例においては、図1に示す装置を用いて成膜を行った。原料ガスとしてはトリスジメチルアミノシラン  $((CH_3)_3N)_n SiH_{4-n}$ を用いた。実験条件は基板としてステップカバレッジ測定用のA1の配線パターン付きのSiウエハと赤外吸収スペクトルを測

5

定するためのベアSiウエハを用い、ヒータにより基板温度400℃とした。動作圧力は図示されていない圧力コントロール装置により100torrに制御し、原料ガスはオイルバスにて70℃に加熱され、窒素ガス10sccmでバブリングされ成膜室に導入した。また、パフファガスとして窒素を100sccm流した。この条件で成膜した膜の赤外吸収スペクトルを図2に示す。この図より、この膜がSiN結合を持つ窒化膜であることが判った。またSi/N比は0.9程度とプラズマ合成のものとはやや小さな値を示した。水素含有量は $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、応力は200MPaであった。ステップカバレッジも良好であった。

【0018】(実施例2) 本実施例においても、実施例1と同様に図1に示す装置を用いて成膜を行った。原料ガスとしてはビスジエチルアミノシラン( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{SiH}_2$ )を用いた。この原料ガスをを用いた時の成膜条件は基板としてステップカバレッジ測定用のA1の配線パターン付きのSiウエハと赤外吸収スペクトルを測定するためのベアSiウエハ、基板温度は350℃、動作圧力は80torr、オイルバスの温度は50℃、窒素ガス10sccmによりバブリングされ成膜室に導入した。また、パフファガスとして窒素を50sccm流した。この条件で成膜した膜も赤外吸収スペクトルより、SiN結合を持つ窒化膜であることが判った。またSi/N比は0.8程度であった。水素含有量は $1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、応力は240MPaであった。このガスをを用いてもステップカバレッジは良好であった。

【0019】(実施例3) 本実施例においても、実施例1と同様に図1に示す装置を用いて成膜を行った。原料ガスとしてはジメチルアミノシラン( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{SiH}_2$ )とトリシメチルアミノシラン( $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{SiH}_2$ )を種々の比率で混合したものを用いた。この時の比率はバブリングの窒素流量で規定した。この原料ガスをを用いた時の成膜条件は基板としてステップカバレッジ測定用のA1の配線パターン付きのSiウエハと赤外吸収スペクトルを測定するためのベアSiウエハ、基板温度は350℃、動作圧力は80torr、2つのオイルバスの温度は50℃、バブリングの窒素ガ

6

スは計10sccmとした。パフファガスとして窒素を50sccm流した。この条件で成膜した膜も赤外吸収スペクトルより、SiN結合を持つ窒化膜であることが判った。また、Si/N比は2つのガスの混合比により0.7~1.0程度かわることが判った。水素含有量はほぼ $1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、応力は200MPa程度であった。この混合ガスをを用いた場合でもステップカバレッジは良好であった。

【0020】(比較例) 比較のため従来のプラズマCVDによる窒化珪素膜の成膜を行った。原料ガスとしてはシラン、アンモニア、窒素をそれぞれ10, 50, 40sccm流し、13.56MHzの高周波で放電した。圧力は0.8torr、基板温度350℃、RFパワー密度は0.13W/cm<sup>2</sup>とした。この条件で成膜した膜は、赤外吸収スペクトルより、SiN結合を持つ窒化膜であることを確認した。またこの膜のSi/N比は1.0、水素含有量は $2.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と実施例に比べて多く、応力は320MPaと大きな値であり、保護膜としてやや劣っていることが判る。

【0021】

【発明の効果】 本発明によれば、成膜温度は低温(400℃以下)のままで水素含有量の低減、応力の最適化、プラズマ損傷の回避が可能になる。さらに、ステップカバレッジが改善される。またそれによりストレスマイグレーション等の影響を低減でき、寿命が向上したり、デバイスへの影響が低減できる等非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

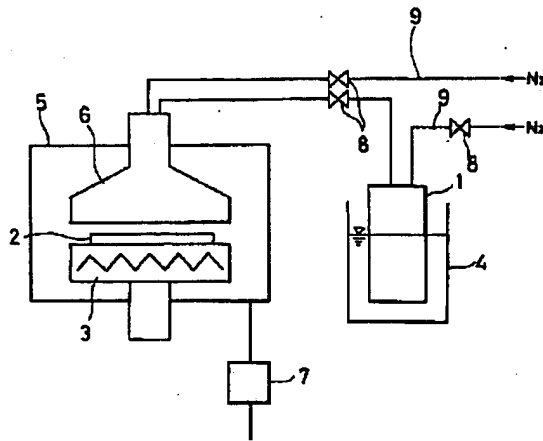
【図1】 本発明の実施例1、2、3に用いた成膜装置の概略図である。

【図2】 本発明により形成した膜の赤外吸収スペクトル図である。

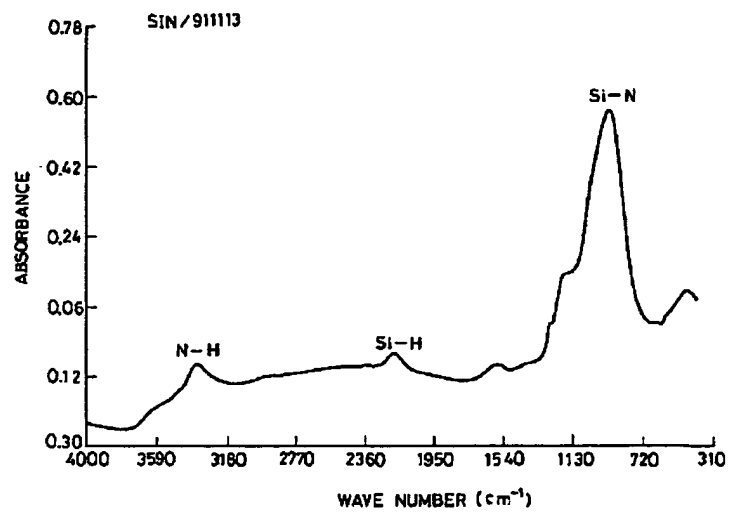
【符号の説明】

- |         |           |
|---------|-----------|
| 1 原料ガス  | 2 基板      |
| 3 ヒータ   | 4 オイルバス   |
| 5 成膜室   | 6 ノズル     |
| 7 排気ポンプ | 8 ストップバルブ |
| 9 ガスライン |           |

【図1】



【図2】



Is this the one, two different abstracts available.

L24 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

AN 1995:276847 CAPLUS

DN 122:43268

TI Formation of silicon nitride protective films for semiconductor devices

IN Mitomo, Toru; Sato, Nobuyoshi

PA Kawasaki Steel Co, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI JP 06132284	A2	19940513	JP 1992-284351	19921022 <--
----------------	----	----------	----------------	--------------

PRAI JP 1992-284351		19921022		
---------------------	--	----------	--	--

AB The title method comprises CVD from (R1R2N)<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub> (R1, R2 = H, Me, Et, Pr, and/or Bu, except H both for R1 and R2; n = 1-4). The film prepd. has a lowered H content and an optimum stress, and plasma damage of the film can be avoided.

L25 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

AN 1994-132284 JAPIO

TI METHOD FOR FORMING PROTECTIVE FILM OF SEMICONDUCTOR DEVICE

IN MITOMO TORU; SATO NOBUYOSHI

PA KAWASAKI STEEL CORP

PI JP 06132284 A 19940513 Heisei

AI JP 1992-284351 (JP04284351 Heisei) 19921022

PRAI JP 1992-284351 19921022

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1994

AN 1994-132284 JAPIO

AB PURPOSE: To provide a method for forming a highly reliable protective film of a semiconductor device, which is satisfiable in all of its hardness, stress and hydrogen contact, etc.

CONSTITUTION: A method for forming the protective film of a semiconductor device, wherein a silicon nitride film is formed by a chemical vapor growth method using as its raw material gas the organic silane compound specified by a general chemical formula (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub> (in the formula, each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> groups is one of H-,CH<sub>3</sub>-,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-,C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-,C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, at least one of the R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> groups is not H-, and n is one of integers 1-4.).

-----Original Message-----

**From:** Wetzel, Gayle K.  
**Sent:** Wednesday, October 22, 2003 3:50 PM  
**To:** Burke, Michael D  
**Subject:** English Abstract  
**Importance:** High

Mike

Can you get me an English abstract for this patent?